



DERWENT-ACC-NO: 2001-499106

DERWENT-WEEK: 200155

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Solar battery sealing material for  
solar battery module,  
comprises modified ethylene  
unsaturated carboxylic acid  
copolymer derivative with specific  
melting point

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (2):

DETAILED DESCRIPTION - The sealing material comprises  
unsaturated carboxylic  
acid content of 4 weight% (wt.%) or more. The unsaturated  
carboxylic acid  
derivatives is ethylene unsaturated carboxylic acid  
copolymer with melting  
point 80 deg. C or more selected from (A) the modified  
oligo amide obtained by  
melting of ethylene unsaturated carboxylic acid copolymer  
or its ionomer, a  
nylon salt, or the amino carboxylic acid; (B) the modified  
polyamide oligomer  
obtained by melt kneading of polyamide oligomer with  
primary amino group in an  
ethylene unsaturated carboxylic acid copolymer or its  
ionomer; (C) the  
polypropylene wax modified substance obtained by melt  
kneading of ethylene  
unsaturated carboxylic acid copolymer or its ionomer with  
number average  
molecular weight o 50000 or less, polypropylene wax with a  
number average  
molecular weight of 100000 or more ethylene, alpha -olefin  
copolymer radical  
generating agent or the cross-linking adjuvant. An

INDEPENDENT CLAIM is also  
included for the solar battery module formed from solar  
battery element sealing  
material.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-119056

(P2001-119056A)

(43) 公開日 平成13年4月27日 (2001.4.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
H 0 1 L 31/042		C 0 8 G 81/02	4 J 0 0 2
C 0 8 G 81/02		C 0 8 K 5/00	4 J 0 3 1
C 0 8 K 5/00		5/14	4 M 1 0 9
5/14		C 0 8 L 23/08	5 F 0 5 1
C 0 8 L 23/08		23/10	5 F 0 8 8

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-297712

(22) 出願日 平成11年10月20日 (1999.10.20)

(71) 出願人 000174862

三井・デュボンポリケミカル株式会社  
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72) 発明者 境 祐司

千葉県市原市有秋台東1-1

(72) 発明者 一関 主税

千葉県市原市有秋台西2-5

(74) 代理人 100070493

弁理士 山口 和 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池封止材料及び太陽電池モジュール

(57) 【要約】

【課題】 太陽電池モジュールの形成が容易で、透明性、耐熱性、接着性等に優れた太陽電池封止材料を提供する。

【解決手段】 不飽和カルボン酸含量が4重量%以上であって融点が80℃以上のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーを、ナイロン塩、アミノカルボン酸、ポリアミドオリゴマー等で変性したもののからなる太陽電池封止材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和カルボン酸含量が4重量%以上であって、融点が80℃以上のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーの下記(A)、

(B)及び(C)から選ばれる変性物を用いることを特徴とする太陽電池モジュールにおける太陽電池素子封止材料。

(A) 上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーとナイロン塩もしくはアミノカルボン酸とを熔融混練して得られるオリゴアミド変性物。

(B) 上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーと片末端又は両末端に1級アミノ基を有するポリアミドオリゴマーを熔融混練して得られるポリアミドオリゴマー変性物。

(C) 上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマー、数平均分子量50000以下のポリプロピレンワックス、数平均分子量100000以上のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、ラジカル発生剤及び架橋助剤を熔融混練して得られるポリプロピレンワックス変性物。

【請求項2】 (A)、(B)及び(C)から選ばれる変性物に不飽和カルボン酸含量が4重量%以上であって、融点が80℃以上のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーをブレンドして用いることを特徴とする請求項1記載の太陽電池素子封止材料。

【請求項3】 150℃における貯蔵弾性率が10<sup>3</sup>Pa以上であって、全光線透過率が90%以上である請求項1又は2記載の太陽電池素子封止材料。

【請求項4】 請求項1～3記載の太陽電池素子封止材料を用いた太陽電池モジュール。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、太陽電池モジュールにおける太陽電池素子の封止材料及びそれを用いた太陽電池モジュールに関する。さらに詳しくは、太陽電池モジュールの形成が容易で、透明性、耐熱性、接着性等に優れた封止材料に関する。

【0002】

【従来の技術】クリーンなエネルギー源として注目されている太陽電池は、近年、一般住宅用に利用されるようになってきたが、未だ十分に普及するには至っていない。その理由として、太陽電池そのものの性能が充分優れているとは言えないためモジュールを大きくせざるを得ないこと、モジュール製造における生産性が低いこと、その結果高価につくことなどが挙げられる。

【0003】太陽電池モジュールは、一般にシリコン、ガリウム-砒素、銅-インジウム-セレンなどの太陽電池素子を上部透明保護材と下部基板保護材とで保護し、太陽電池素子と保護材とを封止材で固定し、パッケージ

化したものである。このため太陽電池封止材料としては、透明性及び上下の各保護材との接着性が良好であることが要求されている。

【0004】例えば現在、太陽電池モジュールにおける太陽電池素子の封止材料としては、柔軟性、透明性等の観点から、酢酸ビニル含量の高いエチレン・酢酸ビニル共重合体を使用されている。しかしながら、その耐熱性、接着性が不足しているところから、有機過酸化化物やシランカップリング剤などを併用する必要があった。この場合、これらの添加剤を配合したエチレン・酢酸ビニル共重合体のシートを作成し、得られたシートを用いて太陽電池素子を封止するという2段階の工程を採用する必要があった。このシートの製造段階では、有機過酸化化物が分解しないような低温度での成形が必要であるため、押出成形速度を大きくすることができず、また太陽電池素子の封止段階では、ラミネーターにおいて数分乃至十数分かけて仮接着する工程と、オープン内において有機過酸化化物が分解する高温で数十分ないし1時間かけて本接着する工程とからなる2段階の時間をかけての接着工程を経る必要があった。そのため太陽電池モジュールの製造には手間と時間がかかり、その製造コストを上昇させる要因の一つとなっていた。

【0005】このような問題に対し、本発明者らは特願平10-294354号において、有機過酸化化物を使用しなくてもガラスや金属等の保護材に対し優れた接着性を示し、また透明性、耐熱性にも優れた代替材料として、不飽和カルボン酸含量が4重量%以上であって、融点が85℃以上のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーを用いることを提案した。

【0006】しかしながら太陽電池使用時には最高90～100℃まで温度上昇することがあり、上記提案の材料では貯蔵弾性率の低下により、封止材が流動、変形する恐れがあった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者らは、透明性及び接着性を実質的に損なうことなく高温域での貯蔵弾性率を向上させ、太陽電池モジュールの温度上昇時においても流動や変形を起こし難い改良処方につき、鋭意検討を行った。その結果、後記するようなエチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーの変性物を用いることによって高温域での弾性率が改善され、また透明性及び接着性も実質的に損なわれないことを見出し、本発明に到達した。

【0008】したがって本発明の目的は、透明性、耐熱性、接着性等に優れた太陽電池封止材料を提供することにある。本発明の他の目的は、このような太陽電池封止材料を使用した太陽電池モジュールを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、不飽和カルボ

ン酸含量が4重量%以上であって、融点が80℃以上のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーの下記(A)、(B)及び(C)から選ばれる変性物、又はこのような変性物と不飽和カルボン酸含量が4重量%以上であって、融点が80℃以上のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーのブレンドのいずれかを用いることを特徴とする太陽電池モジュールにおける太陽電池素子封止材料に関する。

(A) 上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーとナイロン塩もしくはアミノカルボン酸とを溶融混練して得られるオリゴアミド変性物。

(B) 上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーと片末端又は両末端に1級アミノ基を有するポリアミドオリゴマーを溶融混練して得られるポリアミドオリゴマー変性物。

(C) 上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマー、数平均分子量50000以下のポリプロピレンワックス、数平均分子量100000以上のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、ラジカル発生剤及び架橋助剤を溶融混練して得られるポリプロピレンワックス変性物。

【0010】本発明はまた、太陽電池素子封止材料として上記変性物を用いた太陽電池モジュールに関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の封止材料は、太陽電池モジュールにおいて、太陽電池素子と上部透明保護材及び下部基板保護材とを封止して太陽電池モジュールを形成させるものである。

【0012】上記本発明の封止材料として用いられる変性物の原料となるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はそのアイオノマーは、不飽和カルボン酸含量が4重量%以上、好ましくは5~20重量%で、DSCによる融点が80℃以上、好ましくは85~105℃のものである。かかる共重合体又はそのアイオノマーは、エチレン・酢酸ビニル共重合体の場合のように、モノマー含量の高いエチレン共重合体を使用しなくても優れた透明性を有しているという利点がある。

【0013】ここに不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などであり、とくにアクリル酸又はメタクリル酸が好ましい。上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体としては、柔軟性付与に効果的であるところから、ビニルエステルや(メタ)アクリル酸エステルなどが共重合されたものを使用してもよいが、一般的にはこれら共重合成分を含むものは融点が低くなるので、多量に含有するものは使用できない。

【0014】本発明における上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーとしては、その金属種として、リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムなどの多価

金属などを例示することができる。このようなアイオノマーを使用する利点は透明性、高温における貯蔵弾性率が高いことであり、その中和度としては、例えば80%以下程度のもを使用することが望ましいが、接着性等を勘案するとあまり中和度の高いものを使用するのは得策ではなく、例えば中和度が60%以下、とくに30%以下程度のもを使用するのが好ましい。

【0015】不飽和カルボン酸含量が4重量%より少ないような上記共重合体又はそのアイオノマーを使用した場合には透明性が優れたものが得られず、また接着性についても不充分なものとなる。また不飽和カルボン酸含量が大きくなると、透明性に関してはより優れたものが得られるが、融点が低くなったり、吸湿性が増すなどの問題がでてくる。本発明においては融点が80℃以上のものと規定しているため、その含量には必ずから限度がある。

【0016】本発明においては、上記共重合体やアイオノマーとして、融点が80℃より低いものを使用した場合には後述の変性を行っても十分な耐熱性を有する変性物が得難く、太陽電池素子封止材料に用いた場合、太陽電池使用時における温度上昇により変形する恐れがあり、また太陽電池モジュールを加熱圧着法で製造するときに、これら封止材料が必要以上に流れ出してバリを生じる恐れがあるので好ましくない。

【0017】上記共重合体又はそのアイオノマーとしてはまた、190℃、2160g荷重におけるメルトフローレート(MFR)が0.1~500g/10分、とくに1~200g/10分のもを使用するのが好ましい。MFRが低いものを使用した場合には、MFRの低い変性物が得られ、若干低めの融点のものを使用しても上記のような封止材料の流れによるトラブルが生じ難いという利点はあるが、あまりMFRの低いものを使用すると加工性が悪くなる。一方、あまりMFRの高すぎるものを使用すると、その変性物のMFRも高くなり、モジュール作成時に端部からはみ出してラミネート内に付着する量が多くなり、それを取り除く作業に手間がかかり、生産効率が悪くなる。

【0018】上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーとしては、2種以上使用してもよく、例えば酸含量やMFRの異なるもの、あるいはアイオノマーにあつては、金属種の異なるものなどを、任意に2種以上組合せて使用することができる。

【0019】本発明においては、(A)、(B)及び(C)から選ばれる上記したエチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーの変性物が使用される。

【0020】変性物(A)は、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーとナイロン塩もしくはアミノカルボン酸とを溶融混練して得られるもので、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはその

アイオノマーのカルボキシル基にオリゴアミドがグラフトした構造のものと考えられる。

【0021】変性物(A)の製造に使用することができるナイロン塩は、ジアミンとジカルボン酸の塩であって、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸のような脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸のような脂環族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸のような芳香族ジカルボン酸と、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、2, 4, 4, -トリメチルヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 4-ビスアミノシクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタンのような脂環族ジアミン、1, 3-キシリレンジアミンのような芳香族ジアミンとの塩を例示することができる。

【0022】また変性物(A)の製造に使用できるアミノカルボン酸としては、6-アミノヘキサン酸、8-アミノオクタン酸、10-アミノデカン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などを例示することができる。

【0023】変性物(A)の製法において、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはアイオノマー100重量部当り、ナイロン塩もしくはアミノカルボン酸を1~40重量部、とくに2~30重量部の割合で使用することが好ましい。

【0024】変性物(A)は、各原料が熔融する条件下、好ましくは200~300℃の温度で、例えば押出機のような混練装置を用いて混練することによって製造することができる。変性物(A)としては、オリゴアミド単位が0.5~40重量%、とくに1~30重量%グラフトしたものを使用することが望ましく、また240℃、2160g荷重におけるMFRが0.05~100g/10分、とくに0.1~50g/10分のものであることが好ましい。

【0025】太陽電池封止材料として、熔融混練して得られた反応生成物をそのまま用いてもよいが、必要に応じ、未反応のナイロン塩もしくはアミノカルボン酸等を抽出除去するなどの精製操作を施したものを使用してもよい。このような変性物(A)の製法の一例として、例えば特開平10-287749号公報開示の方法を挙げることができる。

【0026】本発明において使用することができる変性物(B)は、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーのポリアミドオリゴマー変性物である。この場合、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーとしては、少なくとも一部が2価金属陽イオン、好ましくは2価の遷移金属陽イオンで中和されたアイオノマーを使用することが望ましい。

すなわち遷移金属陽イオンで中和されたアイオノマーは、ポリアミドオリゴマーの末端1級アミノ基がそのカルボキシル塩に配位して容易にアンミン錯塩を形成し、またそのカルボキシル基と反応してアンモニウム塩を形成してポリアミドオリゴマーと結合する。これにより太陽電池封止材料として好適な、透明性、耐熱性、加工性に優れた変性物を容易に得ることができるからである。

【0027】しかしながら遷移金属アイオノマーのみを用いた場合には、ポリアミドオリゴマーの種類やその使用量によって加工性良好な変性物が得られない場合がある。この場合は、例えば遷移金属アイオノマーの半量以下の量をアルカリ金属アイオノマーで置き換えることが有効である。すなわちポリアミドオリゴマーの末端1級アミノ基は、アルカリ金属アイオノマーのカルボキシル塩には配位しないためアンミン錯塩を形成せず、またその中和の程度によってはカルボキシル基と反応してアンモニウム塩を形成し結合する場合があるが、遷移金属アイオノマーの場合と比較するとその量は少ないため、アイオノマー本来の加工性、透明性等を維持しているため、有効な希釈剤として作用する。

【0028】変性物(B)の製造に使用できるポリアミドオリゴマーは、片末端又は両末端に1級アミノ基を有するものであり、重合度は4~40程度のものである。使用するポリアミドオリゴマーの重合度が大きくなりすぎると、遷移金属アイオノマーと錯結合することが難しくなり、耐熱性改良効果が充分でなく、また透明性も低下するためである。ポリアミドオリゴマーの例としては、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン12、ナイロン610などのオリゴマーを挙げることができる。

【0029】変性物(B)製造におけるポリアミドオリゴマーの使用量は、アイオノマー100重量部当り、片末端に1級アミノ基を有するものは1~30重量部、両末端に1級アミノ基を有するものは1~15重量部程度である。片末端に1級アミノ基を有するポリアミドオリゴマーを多量に用いすぎると、未反応物が少なからず残る可能性があり、透明性を損なうので好ましくない。また両末端に1級アミノ基を有するポリアミドオリゴマーを多量に用いすぎると、加工性良好な変性物を得ることが難しくなる。

【0030】変性物(B)は、アイオノマーとポリアミドオリゴマーを両者の融点以上、好ましくは200~300℃の温度で混練することによって得ることができる。太陽電池封止材料としての変性物(B)は、190℃、2160g荷重におけるMFRが0.1~50g/10分のものである。

【0031】本発明で使用することができる変性物(C)は、上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマー、数平均分子量50000以下のポリプロピレンワックス、数平均分子量100000以上のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、ラジカル発

生剤及び架橋助剤を熔融混練して得られるポリプロピレンワックス変性物である。

【0032】上記ポリプロピレンワックスは、プロピレンの単独重合体あるいはプロピレンと少量の他の $\alpha$ -オレフィン、たとえばエチレン、1-ブテン等との共重合体であり、立体特異性触媒の存在下の重合により直接製造する方法、立体特異性触媒の存在下の重合で得られた高分子量のポリプロピレンを熱分解することによって製造する方法などによって得られるものである。その数平均分子量は、50000以下、好ましくは100~35000の範囲にあり、また耐熱性に優れた変性物を得るためには、融点が120℃以上のものが好ましい。したがって上記共重合体を使用する場合は、共重合成分の $\alpha$ -オレフィンは10重量%以下、とくに0.5~6重量%の範囲にあることが望ましい。

【0033】変性物(C)の製造に使用される数平均分子量100000以上のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、エチレン含量が好ましくは5~50重量%のエチレンと炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの1種又は2種以上とからなる共重合体である。エチレン含量が上記範囲以外の共重合体を用いた場合には、ポリプロピレンワックス成分との相溶性が悪く、最終的に得られる変性物の成形加工性を制御することが難しくなる。上記共重合体の具体例として、プロピレン・エチレン共重合体、1-ブテン・エチレン共重合体、1-ヘキセン・エチレン共重合体、1-オクテン・エチレン共重合体、1-デセン・エチレン共重合体などを挙げることができる。

【0034】変性物(C)の製造に使用されるラジカル発生剤は、加熱によりラジカルが発生する分子を有する化合物であり、無機過酸化物、有機過酸化物、ジアゾ化合物、ジサルファイド化合物などを挙げることができる。とくに好ましいのは有機過酸化物であり、例えば、ジクミルパーオキシド、ジtert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシ)イソプロピルベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレート、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシドなどを例示することができる。

【0035】変性物(C)の製造に使用される架橋助剤は、二重結合を有する化合物あるいはラジカル捕捉能を有する原子団を含む化合物から選ばれるもので、例えば硫黄、メタフェニレンビスマレイミド、キノンジオキシ

ム、1,2-ポリブタジエン、トリアリルシアヌレート、ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート等を例示することができる。

【0036】変性物(C)製造における各成分の使用比率は、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマー50~98重量部、ポリプロピレンワックス1~49重量部、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体1~49重量部及びこれら3成分の合計100重量部に対してラジカル発生剤0.01~5重量部、架橋助剤0.01~5重量部となる割合である。ラジカル発生剤や架橋助剤の使用量があまりに少ないと変性物(C)の耐熱性が不充分であり、またその量が多くなりすぎると変性物(C)の加工性が悪くなり、外観良好な封止材料を得ることが難しくなる。

【0037】変性物(C)の製造は、上記各成分をバンバリーミキサー、ニーダー、押出機等を用いて、上記3種の重合体成分が熔融し、かつラジカル発生剤が充分に分解される条件下で熔融混練することによって行うことができる。好適な熔融混練の温度は、150℃以上、とくに180~290℃の範囲である。この際、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマー、ポリプロピレンワックス及びエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は予め混合しておいてもよいが、ラジカル発生剤存在下の熔融混練時に、他の4成分が共存していることが重要であり、これによって耐熱性良好な変性物を得られる。エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーとポリプロピレンワックスをラジカル発生剤の存在下に熔融混練しても成形加工に適した流動性を有する変性物は得られないし、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマー及びエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体をラジカル発生剤の存在下に熔融混練しても、耐熱性に優れた変性物を得ることはできない。

【0038】かくして得られる変性物(C)は、粒状、棒状、フレーク状、ペレット状などの形で回収することができる。封止材料としては、このような変性物の中で190℃、2160g荷重におけるMFRが0.1~30g/10分程度のものを使用するのがよい。

【0039】本発明においては、前記した(A)、(B)及び(C)から選ばれる変性物を太陽電池封止材料として使用するものであるが、(A)、(B)及び(C)をそれぞれ単独で用いても良く、また(A)と(B)、(B)と(C)、(C)と(A)あるいは(A)と(B)と(C)のようにそれぞれを組合せて用いることもできる。またこれら変性物に、加工性、透明性等の改良のために、融点が80℃以上、好ましくは85~105℃のエチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーを配合して用いることもでき



る。許容されるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体もしくはそのアイオノマーの配合量は、その種類や(A)、(B)、(C)の変性の割合などによっても異なるが、一般には変性物の等重量以下に抑えるのが好ましい。

【0040】本発明の封止材料には、必要に応じ、種々の添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、太陽電池素子の受光側の封止材に配合する場合は、その透明性を損なうものは好ましくないが、太陽電池素子の受光側の反対側の封止材に配合する場合にはそのような制約を受けない。このような添加剤として具体的には、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、光拡散剤、難燃剤、変色防止剤、シランカップリング剤などを例示することができる。あるいは透明性を損なわない範囲内で無機フィラーを配合することもできる。

【0041】本発明の封止材料を用い、太陽電池素子を上下の保護材で固定することにより太陽電池モジュールを製作することができる。このような太陽電池モジュールとしては、種々のタイプのもを例示することができる。例えば透明保護材/封止材/太陽電池素子/封止材/下部保護材のように太陽電池素子の両側から封止材で挟む構成のもの、下部基板保護材の内周面上に形成させた太陽電池素子上に封止材と上部透明保護材を形成させるような構成のもの、上部透明保護材の内周面上に形成させた太陽電池素子上に封止材と下部保護材を形成させるような構成のものなどを挙げることができる。

【0042】太陽電池素子としては、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンなどのシリコン系、ガリウム-砒素、銅-インジウム-セレン、カドミウム-テルルなどのIII-V族やII-VI族化合物半導体系等の各種太陽電池素子を用いることができ、本発明の封止材料はこれらいずれの太陽電池素子の封止にも適用することができる。

【0043】太陽電池モジュールを構成する上部保護材としては、ガラス、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、フッ素含有樹脂などを例示することができる。また下部保護材としては、金属や各種熱可塑性樹脂フィルムなどの単体もしくは多層のシートであり、例えば、錫、アルミ、ステンレススチールなどの金属、ガラス等の無機材料、ポリエステル、無機物蒸着ポリエステル、フッ素含有樹脂、ポリオレフィンなどの1層もしくは多層のシートを例示することができる。本発明の封止材料は、これらの上部又は下部保護材に対して良好な接着性を示す。

【0044】太陽電池モジュールの製造に当たっては、

本発明の封止材料のシートを予め作っておき、封止材料が溶融する温度で圧着するという従来同様の方法によって、すでに述べたような構成のモジュールを形成することができる。この場合、封止材料に有機過酸化物を含有していないので、封止材料のシート成形を高温で生産性よく行うことができるとともに、モジュールの形成においても2段階の接着工程を経る必要はなく、高温で短時間に完結することができる。さらに本発明の封止材料を押出コーティングすることによって太陽電池素子や上部保護材あるいは下部保護材と積層する方法を採用すれば、わざわざシート成形することなく一段階で太陽電池モジュールを製造することが可能である。かくして本発明の封止材料を使用すれば、モジュールの生産性を格段に改良することができる。

【0045】上記本発明の封止材料のシートを予め作る場合においては、接着層を設けた多層構造とすることができる。すなわち本発明の封止材料は充分な接着性を有しているものの、各種変性によって若干の接着力の低下が懸念される場合がある。この場合は、高温域での貯蔵弾性率に影響を与えないように、5~100 $\mu$ m厚み程度の接着層を、上下のいずれか一方あるいは双方に設けて、接着力の低下を抑えることができる。この場合、接着層厚みが5 $\mu$ mより薄いと接着力の改善は充分でなく、また成形も難しくなる。また接着層厚みが100 $\mu$ mを越えるほど厚くすると、高温域での弾性率の低下を招く恐れが出てくる。このような目的に使用される接着層としては、本発明で用いられるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はそのアイオノマーに限定されるものではなく、例えばオレフィン系重合体のシラン変性体や無水マレイン酸変性体などの使用も可能である。

【0046】上記いずれの方法を採用するにしても封止材料の厚みは任意であり、例えば0.1~1mm程度の厚みとすることができる。

【0047】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例及び比較例に用いた原料及び物性の評価方法は以下の通りである。

【0048】1. 原料

(1) エチレン・不飽和カルボン酸共重合体及びアイオノマー

表1に示すエチレン・メタクリル酸共重合体(EMA)及びそのアイオノマーを使用した。

【0049】

【表1】

11

12

	メタクリル酸含量 (重量%)	イオン種	中和度 (%)	MFR (g/10分)
EMAA-1	20	—	—	60
EMAA-2	15	—	—	25
EMAA-3	15	—	—	60
アイオノマー1	15	Zn	21	16
アイオノマー2	15	Zn	23	5

## 【0050】(2) アミノカルボン酸

12-アミノドデカン酸…宇部興産(株)製

## (3) ポリアミドオリゴマー

PAO(重合度21のε-カプロラクタムオリゴマーの片末端をn-ブチルアミンで封止)

## (4) ポリプロピレンワックス

ハイワックスNP505(プロピレン・エチレン共重合体、融点:143~150℃、数平均分子量:9400、三井化学(株)製)

## (5) エチレン・α-オレフィン共重合体

\*エチレン・ブチレン・オレフィン結晶ブロック共重合体  
(数平均分子量300000)

## (6) ラジカル発生剤

2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3(アトケム吉富(株))

## (7) 架橋助剤

イソシアヌル酸トリアリル(東京化成工業(株))

## 【0051】2. 物性評価方法

## (1) 貯蔵弾性率(E')

\*20 貯蔵弾性率を下記の装置を用い、下記条件で測定した。

装置:レオロジー社製 DVE-V4 FT-レオスペクトラー

条件:引張モード、周波数10Hz、振幅2μm、正弦波、昇温速度3℃/分

測定温度120℃、140℃、150℃

プレスシートサンプル厚み2mm

## 【0052】(2) 全光線透過率

スガ試験機製ヘーズメーターを用いて、JIS K7105の方法で評価した。プレスシートサンプル厚み:0.5mm

## 【0053】(3) 接着性評価

## (A) 対ガラス

太陽電池用の上部透明保護材である透明ガラス板とPETフィルムとの間に、後記する方法で作成した0.5mm厚みのプレスシートを挟んで真空ラミネーター内に仕込み、160℃に温調したホットプレート上に載せて15分間加熱し、ガラス板/プレスシート/PETフィルムの積層体を作成した。この積層体について、ガラスとプレスシート間を手で剥がしてその剥がれ具合を観察し、下記2段階で評価した。

○:接着性良好 ×:接着性不良

## 【0054】(B) 対アルミ板

アルミ板とPETフィルムとの間に後記する方法で作成した0.5mm厚みの上記プレスシートを挟んで真空ラミネーター内に仕込み、160℃に温調したホットプレート上に載せて15分間加熱し、アルミ板/プレスシート/PETフィルムの積層体を作成した。この積層体について、アルミ板とプレスシート間を手で剥がしてその剥がれ具合を観察し、下記2段階で評価した。

※○:接着性良好

×:接着性不良

【0055】[実施例1~3]各原料を表2で示す配合比で配合し、小型加圧ニーダーで加熱混練した後、プレス成形(成形温度160℃)により、厚さ0.5mm及び2mmのシートを作成した。これらのシートを用いて上記(1)~(3)の方法により、貯蔵弾性率、全光線透過率、接着性を評価した。結果を表2に示す。

30

【0056】[実施例4~5]単軸押出機(スクリー径30mm、L/D=32)に、アイオノマーとポリアミドオリゴマーを表2に記載した比率で配合して供給し、樹脂温度230℃で押出速度2kg/hの条件で混練して押出し、押出機から出るストランドをカッティングしてポリアミドオリゴマー変性物のペレットを得た。このペレットからプレス成形(成形温度160℃)にて厚さ0.5mm及び2mmのシートを作成した。これらのシートを用いて上記(1)~(3)の方法により、貯蔵弾性率、全光線透過率、接着性を評価した。結果を表2に示す。

40

【0057】[比較例1]EMAA-2を用い、上記実施例と同様にしてプレスシートを作成し、同様の評価を行った。結果を表2に併記する。

## 【0058】

【表2】

13

14

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	
原料組成%	EMAA-1	70	35	20				
	EMAA-2		50	70			100	
	アイオノマー1				90			
	アイオノマー2					90		
	アミノカルボン酸	30	15	10				
	PAO				10	10		
物性	貯蔵弾性率 (Pa)	120℃ ×10 <sup>6</sup>	6.3 ×10 <sup>5</sup>	3.3 ×10 <sup>5</sup>	9.3 ×10 <sup>5</sup>	1.2 ×10 <sup>5</sup>	9.3 ×10 <sup>4</sup>	
		140℃ ×10 <sup>6</sup>	3.4 ×10 <sup>5</sup>	1.8 ×10 <sup>5</sup>	6.1 ×10 <sup>5</sup>	8.5 ×10 <sup>5</sup>	5.8 ×10 <sup>3</sup>	
		150℃ ×10 <sup>6</sup>	2.4 ×10 <sup>5</sup>	1.2 ×10 <sup>5</sup>	5.0 ×10 <sup>5</sup>	7.2 ×10 <sup>5</sup>	測定不可	
	全光線透過率(%)		91.0	90.3	91.0	91.5	91.0	94.6
	接着性	対ガラス	○	○	○	○	○	○
		対アルミ	○	○	○	○	○	○

【0059】[実施例6～8]各原料を表3で示す配合比で配合し、小型加圧ニーダーで加熱混練した後、プレス成形（成形温度160℃）により、厚さ0.5mm及び2mmのシートを作成した。これらのシートを用いて上記（1）～（3）の方法により、貯蔵弾性率、全光線透過率、接着性を評価した。結果を表3に示す。

\*【0060】[比較例2]EMAA-1を用い、上記実施例と同様にしてプレスシートを作成し、同様の評価を行った。結果を表3に併記する。

【0061】

【表3】

			実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 2
原料組成 %	EMAA-3		93	86	65	100
	ポリプロピレンワックス		5	10	25	
	エチン・α-オレフィン重合体		2	4	10	
	ラジカル発生剤		0.2	0.4	1	
	架橋助剤		0.2	0.4	1	
物性	貯蔵弾性率 (Pa)	120℃	2.9×10 <sup>5</sup>	4.2×10 <sup>5</sup>	6.4×10 <sup>5</sup>	5.0×10 <sup>4</sup>
		140℃	9.3×10 <sup>4</sup>	2.2×10 <sup>5</sup>	2.5×10 <sup>5</sup>	測定不可
		150℃	2.9×10 <sup>4</sup>	1.2×10 <sup>5</sup>	4.0×10 <sup>5</sup>	測定不可
	全光線透過率(%)		93.9	94.0	94.0	93.9
	接着性	対ガラス	○	○	○	○
		対アルミ	○	○	○	○

【0062】表2、3に示すように本発明に係る封止材料は、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体単体と比べて、透明性、接着性を大きく損なうことなく、高温域での貯蔵弾性率が優れている。

【0063】

【発明の効果】本発明の封止材料は、上部保護材として※50

※のガラス、下部基板保護材としての金属、太陽電池素子などに対して、過酸化合物やシランカップリング剤を使用しなくても優れた接着性を示し、また透明性、耐熱性においても優れている。とくに適切な変性物を使用することにより、例えば、150℃における貯蔵弾性率が $1.0 \times 10^3$  Pa以上、好ましくは $5.0 \times 10^3$  Pa以上

で、光線透過率が90%以上、好ましくは91%以上の封止材料を容易に得ることができる。したがって本発明によれば、太陽電池モジュールの使用時に温度上昇しても、封止材料が流動したり変形したりするトラブルを回避することが可能であり、太陽電池の外観を損なうこと

も無い。また上記のような添加剤の使用が省略できるので、太陽電池モジュール製造工程における生産性を著しく高めることが可能であり、太陽電池モジュールの製造コストを大幅に低減させることが可能である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマート(参考)
C 0 8 L	23/10	C 0 8 L	23/26
	23/26		23/36
	23/36	H 0 1 L	31/04
H 0 1 L	23/29		23/30
	23/31		31/02
	31/02		

Fターム(参考) 4J002 AC045 BB05X BB05Z BB08W  
 BB09W BB12X BB12Y BB14X  
 BB14Y BB23W BB28X EH077  
 EH147 EK016 EK036 EK046  
 EK086 ES017 EU027 EU197  
 FD146 FD155 FD157 GQ00  
 4J031 AA12 AA19 AA55 AB01 AC07  
 AD01 AE03 AF23 AF30  
 4M109 AA01 CA22 EA01 EC09 EC11  
 GA01  
 5F051 BA18 JA04 JA09  
 5F088 JA06

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The solar battery element closure ingredient in the solar cell module characterized by using the denaturation object with which an unsaturated-carboxylic-acid content is 4 % of the weight or more, and the melting point is chosen from following (A) of ethylene and an unsaturated-carboxylic-acid copolymer 80 degrees C or more, or its ionomer, (B), and (C).

(A) The oligo amide denaturation object obtained by carrying out melting kneading of the above-mentioned ethylene and unsaturated-carboxylic-acid copolymer, its ionomer and nylon salt, or the amino carboxylic acid.

(B) The polyamide oligomer denaturation object obtained by carrying out melting kneading of the polyamide oligomer which has the 1st class amino group in the above-mentioned ethylene and unsaturated-carboxylic-acid copolymer or its ionomer, a piece end, or both ends.

(C) The polypropylene wax denaturation object obtained by carrying out melting kneading of the above-mentioned ethylene and unsaturated-carboxylic-acid copolymer or its ionomer, a with a number average molecular weight of 50000 or less polypropylene wax, with a number average molecular weight of 100000 or more ethylene and an alpha olefin copolymer, a radical generating agent, and the bridge formation assistant.

[Claim 2] The solar battery element closure ingredient according to claim 1 which an unsaturated-carboxylic-acid content is 4 % of the weight or more, and is characterized by the melting point blending and using ethylene and an unsaturated-carboxylic-acid copolymer 80 degrees C or more, or its ionomer at the denaturation object chosen from (A), (B), and (C).

[Claim 3] The solar battery element closure ingredient according to claim 1 or 2 whose storage modulus in 150 degrees C is 103Pa or more and whose total light transmission is 90% or more.

[Claim 4] The solar cell module using a solar battery element closure ingredient according to claim 1 to 3.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the closure ingredient of the solar battery element in a solar cell module, and the solar cell module using it. In more detail, formation of a solar cell module is easy and is related with the closure ingredient excellent in transparency, thermal resistance, an adhesive property, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the solar battery which attracts attention as a clean energy source has come to be used for general residences in recent years, it has still come to spread fully. Since it is hard to say that the engine performance of the solar battery itself is excellent enough as the reason, that a module must be enlarged, that the productivity in module manufacture is low, attaching at an expensive price as a result, etc. are mentioned.

[0003] Generally a solar cell module protects solar battery elements, such as a silicon, gallium arsenic, and copper-indium selenium, by up transparence protection material and lower substrate protection material, and fixes and package-izes a solar battery element and protection material with a sealing agent. For this reason, as a solar-battery closure ingredient, it is required that transparency and an adhesive property with each up-and-down protection material should be good.

[0004] For example, as a closure ingredient of the solar battery element in current and a solar cell module, the ethylene-vinylacetate copolymer with a high vinyl acetate content is used from viewpoints, such as flexibility and transparency. However, organic peroxide, a silane coupling agent, etc. needed to be used together from the place which is insufficient of the thermal resistance and adhesive properties. In this case, two steps of processes of creating the sheet of the ethylene-vinylacetate copolymer which blended these additives, and closing a solar battery element using the obtained sheet needed to be adopted. Since whenever [ low-temperature / which organic peroxide does not decompose ] needs to be fabricated in the manufacture phase of this sheet, an extrusion-molding rate cannot be enlarged. In the closure phase of a solar battery element It needed to pass through the adhesion process on which two steps of time amount which consists of dozens of minutes thru/or a process which carries out actual adhesion over 1 hour by the high temperature which organic peroxide decomposes in a laminator several minutes thru/or the process which carries out temporary adhesion over about ten minutes, and in oven is spent. Therefore, manufacture of a solar cell module took time and effort and time amount, and it was set to one of the factors which raises the manufacturing cost.

[0005] As alternate material which this invention persons show the adhesive property which was excellent to protection material, such as a glass metallurgy group, even if it did not use organic peroxide in Japanese Patent Application No. No. 294354 [ ten to ] to such a problem, and is excellent also in transparency and thermal resistance, an unsaturated-carboxylic-acid content is 4 % of the weight or more, and it proposed that the melting point used ethylene and an unsaturated-carboxylic-acid copolymer 85 degrees C or more, or its ionomer.

[0006] However, at the time of solar-battery use, a temperature rise may be carried out to a maximum of 90-100 degrees C, and there was a possibility that a sealing agent might flow and deform by decline in a storage modulus, with the ingredient of the above-mentioned proposal.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, this invention persons raised the storage modulus in a pyrosphere, without spoiling transparency and an adhesive property substantially, and inquired wholeheartedly about the amelioration formula which can cause neither a flow nor deformation easily at the time of the temperature rise of a solar cell module. Consequently, a header and this invention were reached [ that the elastic modulus in a pyrosphere is improved and neither transparency nor an adhesive property is also spoiled substantially, and ] by using the ethylene and an unsaturated-carboxylic-acid copolymer which carries out a postscript, or the denaturation object of the ionomer.

[0008] Therefore, the purpose of this invention is to offer the solar-battery closure ingredient excellent in transparency, thermal resistance, an adhesive property, etc. Other purposes of this invention are to offer the solar cell module which used such a solar-battery closure ingredient.

[0009]

[Means for Solving the Problem] An unsaturated-carboxylic-acid content is 4 % of the weight or more, the denaturation object with which the melting point is chosen from following (A) of ethylene and an unsaturated-carboxylic-acid copolymer 80 degrees C or more, or its ionomer, (B), and (C) or such a denaturation object, and an unsaturated-carboxylic-acid content are 4 % of the weight or more, and this invention relates to the solar battery element closure ingredient in the solar cell module characterized by the melting point using either of the blends of ethylene and an unsaturated-carboxylic-acid copolymer 80 degrees C or more, or its ionomer.

(A) The oligo amide denaturation object obtained by carrying out melting kneading of the above-mentioned ethylene and unsaturated-carboxylic-acid copolymer, its ionomer and nylon salt, or the amino carboxylic acid.

(B) The polyamide oligomer denaturation object obtained by carrying out melting kneading of the polyamide oligomer which has the 1st class amino group in the above-mentioned ethylene and unsaturated-carboxylic-acid copolymer or its ionomer, a piece end, or both ends.

(C) The polypropylene wax denaturation object obtained by carrying out melting kneading of the above-mentioned ethylene and unsaturated-carboxylic-acid copolymer or its ionomer, a with a number average molecular weight of 50000 or less polypropylene wax, with a number average molecular weight of 100000 or more ethylene and an alpha olefin copolymer, a radical generating agent, and the bridge formation assistant.

[0010] This invention relates to the solar cell module which used the above-mentioned denaturation object as a solar battery element closure ingredient again.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The closure ingredient of this invention closes a solar battery element, up transparency protection material, and lower substrate protection material, and makes a solar cell module form in a solar cell module.

[0012] An unsaturated-carboxylic-acid content is 5 - 20 % of the weight preferably 4% of the weight or more, and 80 degrees C or more of melting points by DSC of the ethylene and the unsaturated-carboxylic-acid copolymer used as the raw material of the denaturation object used as a closure ingredient of above-mentioned this invention, or its ionomer are a 85-105-degree C thing preferably. This copolymer or its ionomer has the advantage of having the transparency which was excellent like [ in the case of an ethylene-vinylacetate copolymer ] even if it did not use an ethylene copolymer with a high comonomer content.

[0013] As unsaturated carboxylic acid, it is an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, a maleic anhydride, etc., and especially an acrylic acid or a methacrylic acid is desirable here. Although vinyl ester, acrylic ester (meta), etc. may use that by which copolymerization was carried out from a place effective for flexibility grant as the above-mentioned ethylene and unsaturated-carboxylic-acid copolymer, what the melting point contains so much since what generally contains these copolymerization component becomes low cannot be used.

[0014] As an ionomer of the above-mentioned ethylene and unsaturated-carboxylic-acid copolymer in this invention, polyvalent metal, such as alkali metal, such as a lithium and sodium, calcium, magnesium, zinc, and aluminum, etc. can be illustrated as the metal kind. Although the advantage which uses such an ionomer is that transparency and a hot storage modulus are high and it is desirable as whenever [ neutralization ] to use the thing of extent 80% or less, for example, when an adhesive property etc. is taken into consideration, as for especially using the high thing of whenever [ neutralization ] not much, it is desirable that for example, whenever [ neutralization / not a best policy but ] uses the thing of extent 30% or less 60% or less.

[0015] When the above-mentioned copolymer which has few unsaturated-carboxylic-acid contents than 4 % of the weight, or its ionomer is used, the thing excellent in transparency is not obtained, and it will become inadequate also about an adhesive property. Moreover, although what was more excellent about transparency will be obtained if an unsaturated-carboxylic-acid content becomes large, the melting point becomes low or problems, like hygroscopicity increases crop up. Since the melting point has specified this invention as the thing 80 degrees C or more, there is a limit in the content naturally.

[0016] The denaturation object which has sufficient thermal resistance even if it performs the below-mentioned denaturation in this invention, when what has the melting point lower than 80 degrees C is used as the above-mentioned copolymer or an ionomer is difficult to get. When it uses for a solar battery element closure ingredient, and there is a possibility of deforming by the temperature rise at the time of solar-battery use and a solar cell module is manufactured by the heating sticking-by pressure method, since there is a possibility that these closure ingredient may flow out beyond the need, and may produce weld flash, it is not desirable.

[0017] As the above-mentioned copolymer or its ionomer, it is desirable that the melt flow rate (MFR) in 190 degrees C and 2160g load uses [ 0.1-500g / ] the thing for 1-200g / 10 minutes especially for 10 minutes again. When MFR uses a low thing, even if the low denaturation object of MFR is obtained and it uses the thing of the lower melting point a little, there is an advantage of being hard to produce the trouble by the flow of the above closure ingredients, but if what has not much low MFR is used, workability will worsen. On the other hand, if that whose MFR is too high not much is used, the amount in which MFR of the denaturation object also becomes high, is protruded into module creation time from an edge, and adheres in a lamination will increase, the activity which removes it will take time and effort, and productive efficiency will worsen.

[0018] If it is in the thing from which two or more sorts may be used, for example, an acid content and MFR differ as the above-mentioned ethylene and unsaturated-carboxylic-acid copolymer, or its ionomer, or an ionomer, two or more sorts can be used for arbitration combining that from which a metal kind differs.

[0019] In this invention, the above-mentioned ethylene and unsaturated-carboxylic-acid copolymer chosen from (A), (B), and (C), or the denaturation object of the ionomer is used.

[0020] A denaturation object (A) carries out melting kneading of ethylene and an unsaturated-carboxylic-acid copolymer, its ionomer and nylon salt, or the amino carboxylic acid, is obtained, and is considered to be the thing of the structure in which the oligo amide carried out the graft to the carboxyl group of ethylene and an unsaturated-carboxylic-acid copolymer, or its ionomer.

[0021] The nylon salt which can be used for manufacture of a denaturation object (A) It is the salt of diamine and dicarboxylic acid. For example, a succinic acid, a glutaric acid, An adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, aliphatic series dicarboxylic acid like a sebacic acid, alicycle group dicarboxylic acid like cyclohexane dicarboxylic acid, a terephthalic acid, and aromatic series dicarboxylic acid like isophthalic acid, A tetramethylenediamine, pentamethylene diamine, a hexamethylenediamine, Octamethylene diamine, deca methylene diamine, 2, 4 and 4, aliphatic series diamine like - trimethyl hexamethylenediamine, A salt with aromatic series diamine like 1, 3-bis-aminomethyl cyclohexane, 1, 4-bis-aminocyclohexane, alicycle group diamine [ like screw (p-amino cyclohexyl) methane ], 1, and 3-xylylene diamine can be illustrated.

[0022] Moreover, as an amino carboxylic acid which can be used for manufacture of a denaturation object (A), 6-amino hexanoic acid, 8-amino octanoic acid, 10-amino decanoic acid, 11-amino undecanoic acid, 12-amino dodecanoic acid, etc. can be illustrated.

[0023] In the process of a denaturation object (A), it is desirable 1 - 40 weight section and to use especially per ethylene and unsaturated-carboxylic-acid copolymer, or ionomer 100 weight section, nylon salt, or an amino carboxylic acid at a rate of 2 - 30 weight section.

[0024] Under the condition which each raw material fuses, a denaturation object (A) is 200-300 degrees C in temperature preferably, for example, can be manufactured by kneading using kneading equipment like an extruder. It is desirable for an oligo amide unit to use what carried out the graft 1- 30% of the weight 0.5 to 40% of the weight especially as a denaturation object (A), and it is desirable that MFR in 240 degrees C and 2160g load uses [ 0.05-100g / ] the thing for 0.1 - 50g / 10 minutes especially for 10 minutes.

[0025] Although the resultant acquired by carrying out melting kneading as a solar-battery closure ingredient may be used as it is, what performed purification actuation of carrying out extract removal of unreacted nylon salt or the amino carboxylic acid may be used if needed. As an example of the process of such a denaturation object (A), the approach of a JP,10-287749,A indication for example, can be mentioned.

[0026] The denaturation object (B) which can be used in this invention is ethylene and an unsaturated-carboxylic-acid copolymer, or a polyamide oligomer denaturation object of the ionomer. In this case, it is desirable for at least a part to use the ionomer neutralized with the divalent metal cation and the desirable divalent transition-metals cation as ethylene and an unsaturated-carboxylic-acid copolymer, or its ionomer. That is, the 1st class amino group of an end of polyamide oligomer configures the ionomer neutralized with the transition-metals cation in the carboxyl salt, and it forms ammine complex salt easily, and reacts with the carboxyl group, forms ammonium salt, and combines with polyamide oligomer. It is because the denaturation object which was excellent in transparency and thermal resistance suitable as a solar-battery closure ingredient, and workability by this can be obtained easily.

[0027] However, when only a transition-metals ionomer is used, a denaturation object with good workability may be obtained neither with the class of polyamide oligomer, nor its amount used. In this case, it is effective to replace the amount below the moiety of a transition-metals ionomer by the alkali-metal ionomer, for example. That is, since the 1st class amino group of an end of polyamide oligomer is not configured in the carboxyl salt of an alkali-metal ionomer, it does not form ammine complex salt, and may react with a carboxyl group depending on extent of the neutralization, may form ammonium salt, may join together, but since there are few the amounts as compared with the case of a



transition-metals ionomer and it is maintaining the workability of ionomer original, transparency, etc., it acts as an effective diluent.

[0028] The polyamide oligomer which can be used for manufacture of a denaturation object (B) has the 1st class amino group in a piece end or both ends, and polymerization degree is about four to 40 thing. When the polymerization degree of the polyamide oligomer to be used becomes large too much, \*\*\*\*\* (ing) with a transition-metals ionomer becomes difficult, and the heat-resistant amelioration effectiveness is not enough, and it is for transparency also falling. As an example of polyamide oligomer, oligomer, such as nylon 4, nylon 6, Nylon 12, and Nylon 610, can be mentioned.

[0029] That to which that to which the amount of the polyamide oligomer used in denaturation object (B) manufacture has the 1st class amino group per ionomer 100 weight section and at the piece end has the 1st class amino group in 1 - 30 weight section and both ends is 1 - 15 weight section extent. If the polyamide oligomer which has the 1st class amino group is used for a piece end too much so much, since an unreacted object may remain not a little and will spoil transparency, it is not desirable. Moreover, if the polyamide oligomer which has the 1st class amino group is used for both ends too much so much, it will become difficult to obtain a denaturation object with good workability.

[0030] A denaturation object (B) can be obtained by kneading an ionomer and polyamide oligomer at the temperature of 200-300 degrees C preferably more than both melting point. The denaturation object (B) as a solar-battery closure ingredient has MFR suitable for the thing for 0.1 - 50g / 10 minutes in 190 degrees C and 2160g load.

[0031] The denaturation object (C) which can be used by this invention is a polypropylene wax denaturation object obtained by carrying out melting kneading of the above-mentioned ethylene and unsaturated-carboxylic-acid copolymer or its ionomer, a with a number average molecular weight of 50000 or less polypropylene wax, with a number average molecular weight of 100000 or more ethylene and an alpha olefin copolymer, a radical generating agent, and the bridge formation assistant.

[0032] The above-mentioned polypropylene wax is obtained by the approach of being a copolymer with the homopolymer of a propylene or a propylene and a small amount of alpha olefins of other, for example, ethylene, 1-butene, etc., and manufacturing directly by the polymerization under existence of a stereospecificity catalyst, the approach of manufacturing by pyrolyzing the polypropylene of the amount of macromolecules obtained by the polymerization under existence of a stereospecificity catalyst, etc. In order to obtain the denaturation object which has preferably the 50000 less than number average molecular weight in the range of 100-35000, and was excellent in thermal resistance, a thing 120 degrees C or more has the desirable melting point. Therefore, when using the above-mentioned copolymer, as for especially the alpha olefin of a copolymerization component, it is desirable for there to be 10 or less % of the weight in 0.5 - 6% of the weight of the range.

[0033] With a number average molecular weight of 100000 or more used for manufacture of a denaturation object (C) ethylene and an alpha olefin copolymer are copolymers with which an ethylene content consists of one sort of a with 5 - 50% of the weight of ethylene, and a carbon numbers of three or more alpha olefin, or two sorts or more preferably. When an ethylene content uses copolymers other than the above-mentioned range, compatibility with a polypropylene wax component is bad, and it becomes difficult to control the fabrication nature of the denaturation object finally obtained. As an example of the above-mentioned copolymer, a propylene ethylene copolymer, 1-butene ethylene copolymer, 1-hexene ethylene copolymer, 1-octene ethylene copolymer, 1-decene ethylene copolymer, etc. can be mentioned.

[0034] The radical generating agent used for manufacture of a denaturation object (C) is a compound which has the molecule which a radical generates with heating, and can mention an inorganic peroxide, organic peroxide, a diazo compound, a disulfide compound, etc. Especially a desirable thing is organic peroxide. For example, dicumyl peroxide, *tert*-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl 2, 5-*tert*-butylperoxy hexane, 2, the 5-dimethyl 2, 5-*tert*-butylperoxy hexyne 3 and 1, 3-screw (*tert*-butylperoxy seesaw propyl) benzene, 1 and 1-screw (*tert*-butylperoxy) - 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane, *n*-BUCHIRU 4, 4-screw (*tert*-butylperoxy) valerate, Benzoyl peroxide, *p*-KURORU benzoyl peroxide, 2, 4-dichlorobenzoyl peroxide, *tert*-butylperoxy benzoate, *tert*-butylperoxyisopropyl, diacetyl peroxide, lauroyl peroxide, *tert*-butyl cumyl peroxide, etc. can be illustrated.

[0035] The bridge formation assistant used for manufacture of a denaturation object (C) is chosen from the compound containing the group which has the compound or radical prehension ability which has a double bond, and can illustrate sulfur, meta-phenylene bismaleimide, quinonedioxime, 1, 2-polybutadiene, a triaryl SHIANU rate, diallyl phthalate, ethylene glycol dimethacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, triallyl isocyanurate, etc.

[0036] The rate of an use rate of each component in denaturation object (C) manufacture is a rate which serves as the radical generating agent 0.01 - 5 weight sections, and the bridge formation assistant 0.01 - 5 weight sections to ethylene and an unsaturated-carboxylic-acid copolymer or the ionomer 50 - 98 weight sections, the polypropylene wax 1 - 49

weight sections, ethylene and the alpha olefin copolymer 1 - 49 weight sections, and a total of 100 weight sections of these 3 component. If the thermal resistance of a denaturation object (C) is inadequate if there is too little amount of a radical generating agent or the bridge formation assistant used, and the amount increases too much, the workability of a denaturation object (C) will worsen, and it becomes difficult to obtain a closure ingredient with a good appearance.

[0037] Manufacture of a denaturation object (C) can be performed by carrying out melting kneading under the conditions into which the three above-mentioned sorts of polymer components fuse each above-mentioned component using a Banbury mixer, a kneader, an extruder, etc., and a radical generating agent is fully decomposed. The range of 150 degrees C or more especially of temperature of suitable melting kneading is 180-290 degrees C. Under the present circumstances, although ethylene and an unsaturated-carboxylic-acid copolymer or its ionomer, a polypropylene wax, and ethylene and an alpha olefin copolymer may be mixed beforehand, it is important at the time of melting kneading under radical generating agent existence that other four components live together, and a denaturation object with good thermal resistance is obtained by this. Even if the denaturation object which has a fluidity suitable for fabrication is not obtained even if it carries out melting kneading of ethylene and an unsaturated-carboxylic-acid copolymer, or its ionomer and polypropylene wax under existence of a radical generating agent, and it carries out melting kneading of ethylene and an unsaturated-carboxylic-acid copolymer or its ionomer, and ethylene and an alpha olefin copolymer under existence of a radical generating agent, the denaturation object excellent in thermal resistance cannot be obtained.

[0038] The denaturation object (C) obtained in this way is recoverable in forms, such as the shape of a grain, a cylinder, and a flake, and a pellet type. As a closure ingredient, it is good in such a denaturation object to use that whose MFRs in 190 degrees C and 2160g load are 0.1-30g / about 10 minutes.

[0039] Although the denaturation object chosen from the above mentioned (A), (B), and (C) in this invention is used as a solar-battery closure ingredient (A), (B), and (C) may be used independently, respectively, and as shown in (B), (B), (C), (C) and (A) or (A), (B), and (C), it can also use combining each. [ (A), ] Moreover, the melting point can also blend and use preferably 85-105-degree C ethylene and an unsaturated-carboxylic-acid copolymer, or 80 degrees C or more of its ionomer for these denaturation object for [ , such as workability and transparency, ] amelioration. Although the loadings of the ethylene and the unsaturated-carboxylic-acid copolymer permitted, or its ionomer change with the class, degrees of the denaturation of (A), (B), and (C), etc., it is desirable to hold down to below the same weight of a denaturation object generally.

[0040] Various additives can be blended with the closure ingredient of this invention if needed. As such an additive, when blending with the sealing agent by the side of light-receiving of a solar battery element, what spoils the transparency is not desirable, but in blending with the sealing agent of the opposite side by the side of light-receiving of a solar battery element, it does not receive such constraint. Specifically, an antioxidant, light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, a coloring agent, a light diffusion agent, a flame retarder, an antitarnish agent, a silane coupling agent, etc. can be illustrated as such an additive. Or an inorganic filler can also be blended within limits which do not spoil transparency.

[0041] A solar cell module can be manufactured using the closure ingredient of this invention by fixing by the protection material of the upper and lower sides of a solar battery element. The thing of various types can be illustrated as such a solar cell module. for example, transparence -- the thing of a configuration of inserting with a sealing agent from the both sides of a solar battery element like protection material / sealing agent / solar battery element / sealing agent / lower protection material, the thing of a configuration so that a sealing agent and up transparence protection material may make form on the solar battery element made to form on the inner skin of lower substrate protection material, the thing of a configuration so that a sealing agent and lower protection material may make form on the solar battery element made to form on the inner skin of up transparence protection material, etc. can mention.

[0042] As a solar battery element, various solar battery elements, such as III-V groups, such as silicon systems, such as single crystal silicon, polycrystalline silicon, and an amorphous silicon, gallium arsenic, a copper-indium selenium, and a cadmium tellurium, and an II-VI group compound semiconductor system, can be used, and the closure ingredient of this invention can be applied to any [ these ] closure of a solar battery element.

[0043] As up protection material which constitutes a solar cell module, glass, acrylic resin, a polycarbonate, polyester, fluorine content resin, etc. can be illustrated. Moreover, as lower protection material, it is a simple substance or multilayer sheets, such as a metal and various thermoplastics films, for example, one layer or multilayer sheets, such as inorganic materials, such as metals, such as tin, aluminum, and stainless steel, and glass, polyester, inorganic substance vacuum evaporation polyester, fluorine content resin, and polyolefine, can be illustrated. The closure ingredient of this invention shows a good adhesive property to these upper parts or lower protection material.

[0044] In manufacture of a solar cell module, the sheet of the closure ingredient of this invention is made beforehand,

and the module of a configuration as already stated can be formed by the same method as usual of being stuck by pressure at the temperature which a closure ingredient fuses. In this case, since organic peroxide is not contained into a closure ingredient, while being able to perform sheet forming of a closure ingredient with sufficient productivity at an elevated temperature, it is not necessary to pass through two steps of adhesion processes also in modular formation, and can complete by high temperature in a short time. If the approach of carrying out a laminating to a solar battery element, up protection material, or lower protection material by furthermore carrying out extrusion coating of the closure ingredient of this invention is adopted, it is possible to manufacture a solar cell module by the single step, without carrying out sheet forming specially. if the closure ingredient of this invention is used in this way, modular productivity can be boiled markedly and can be improved.

[0045] When making beforehand the sheet of the closure ingredient of above-mentioned this invention, it can consider as the multilayer structure which prepared the glue line. That is, although the closure ingredient of this invention has sufficient adhesive property, we may be anxious about the fall of some adhesive strength with various denaturation. In this case, the glue line of 5-100-micrometer thickness extent can be prepared for up-and-down either or up-and-down both sides, and the fall of adhesive strength can be suppressed so that the storage modulus in a pyrosphere may not be affected. In this case, if glue line thickness is thinner than 5 micrometers, the improvement of adhesive strength will not be enough and shaping will also become difficult. Moreover, if it is made so thick that glue line thickness exceeds 100 micrometers, a possibility of causing decline in the elastic modulus in a pyrosphere will come out. As a glue line used for such a purpose, it is not limited to the ethylene and the unsaturated-carboxylic-acid copolymer used by this invention, or its ionomer, and use of the silane denaturation object of an olefin system polymer, a maleic-anhydride denaturation object, etc. is also possible.

[0046] the above -- even if it adopts which approach, the thickness of a closure ingredient is arbitrary, for example, can be made into the thickness of about 0.1-1mm.

[0047]

[Example] Hereafter, although an example and the example of a comparison explain this invention concretely, this invention is not limited to these examples. In addition, the evaluation approach of the raw material used for the example and the example of a comparison and physical properties is as follows.

[0048] 1. The ethylene methacrylic-acid copolymer (EMAA) shown in raw material (1) ethylene, an unsaturated-carboxylic-acid copolymer, and the ionomer table 1 and its ionomer were used.

[0049]

[Table 1]

	メタクリル酸含量 (重量%)	イオン種	中和度 (%)	MFR (g/10分)
EMAA-1	20	—	—	60
EMAA-2	15	—	—	25
EMAA-3	15	—	—	60
アイオノマー1	15	Zn	21	16
アイオノマー2	15	Zn	23	5

[0050] (2) Amino carboxylic-acid 12-amino dodecanoic acid -- (3) by Ube Industries, Ltd. polyamide oligomer PAO (the piece end of the epsilon caprolactam oligomer of a degree of polymerization 21 is closed by n butylamine)

(4) Polypropylene wax high wax NP505 (a propylene ethylene copolymer, melting-point: 143-150 degree C, number average molecular weight: 9400, Mitsui Chemicals, Inc. make)

(5) Ethylene and an alpha olefin copolymer ethylene butylene olefin crystal block copolymer (number average molecular weight 300000)

(6) The radical generating agent 2, the 5-dimethyl 2, 5-screw (tert-butylperoxy) hexyne -3 (Atochem Yoshitomi, Inc.)

(7) Bridge formation assistant isocyanuric acid triaryl (Tokyo formation Industry)

[0051] 2. Physical-Properties Evaluation Approach (1) Storage Modulus (E')

The storage modulus was measured on the following conditions using following equipment.

Equipment: Rheology company make DVE-V4 FT-LEO spectra Conditions: A part for \*\*\*\* mode, frequency [ of 10Hz ], amplitude [ of 2 micrometers ], sine wave, and programming-rate/of 3 degrees C The measurement temperature of 120 degrees C, 140 degrees C, 150 degrees C Press sheet sample thickness of 2mm [0052] (2) Use all the hazemeters

by light transmission Suga Test Instruments, and it is JIS. The approach of K7105 estimated. Press sheet sample thickness: 0.5mm [0053] (3) Between the transparency glass plates and PET films which are the up transparency protection material for the adhesive (evaluation A) opposite glass solar batteries, on both sides of the press sheet of 0.5mm thickness created by the approach of carrying out a postscript, it taught in the vacuum laminator, and it carried on the hot plate which carried out temperature control to 160 degrees C, and heated for 15 minutes, and the layered product of a glass plate / press sheet / PET film was created in it. About this layered product, between glass and a press sheet was removed by hand, that peeling condition was observed, and it evaluated in the two following steps.

O : an adhesive property is good. x: Adhesive defect [0054] (B) On both sides of the above-mentioned press sheet of 0.5mm thickness created by the approach of carrying out a postscript between the plate aluminum plate for aluminum, and a PET film, it taught in the vacuum laminator, and it carried on the hot plate which carried out temperature control to 160 degrees C, and heated for 15 minutes, and the layered product of an aluminum plate / press sheet / PET film was created. About this layered product, between the aluminum plate and the press sheet was removed by hand, that peeling condition was observed, and it evaluated in the two following steps.

O : an adhesive property is good. x: Adhesive defect [0055] It blended with the compounding ratio which shows [examples 1-3] each raw material in Table 2, and after carrying out heating kneading with a small pressurized kneader, 0.5mm in thickness and a 2mm sheet were created by press forming (molding temperature of 160 degrees C). The approach of above-mentioned (1) - (3) estimated a storage modulus, total light transmission, and an adhesive property using these sheets. A result is shown in Table 2.

[0056] The strand which blends and supplies an ionomer and polyamide oligomer by the ratio indicated to Table 2, kneads to a [examples 4-5] single screw extruder (30mm of diameters of a screw, ratio-of-length-to-diameter=32) on condition that extrusion rate 2 kg/h, extrudes to it with the resin temperature of 230 degrees C, and comes out of an extruder to it was cut, and the pellet of a polyamide oligomer denaturation object was obtained. 0.5mm in thickness and a 2mm sheet were created in press forming (molding temperature of 160 degrees C) from this pellet. The approach of above-mentioned (1) - (3) estimated a storage modulus, total light transmission, and an adhesive property using these sheets. A result is shown in Table 2.

[0057] Using [example 1 of comparison] EMAA-2, the press sheet was created like the above-mentioned example, and same evaluation was performed. A result is written together to Table 2.

[0058]

[Table 2]

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
原料組成 %	EMAA-1		70	35	20			
	EMAA-2			50	70			100
	アイオノマー1					90		
	アイオノマー2						90	
	アミノカルボン酸		30	15	10			
	PAO					10	10	
物性	貯蔵弾性率 (Pa)	120℃	3.4 ×10 <sup>6</sup>	6.3 ×10 <sup>5</sup>	3.3 ×10 <sup>5</sup>	9.3 ×10 <sup>5</sup>	1.2 ×10 <sup>6</sup>	9.3 ×10 <sup>4</sup>
		140℃	1.8 ×10 <sup>6</sup>	3.4 ×10 <sup>5</sup>	1.8 ×10 <sup>5</sup>	6.1 ×10 <sup>5</sup>	8.5 ×10 <sup>5</sup>	5.8 ×10 <sup>3</sup>
		150℃	1.1 ×10 <sup>6</sup>	2.4 ×10 <sup>5</sup>	1.2 ×10 <sup>5</sup>	5.0 ×10 <sup>5</sup>	7.2 ×10 <sup>5</sup>	測定不可
	全光線透過率(%)		91.0	90.3	91.0	91.5	91.0	94.6
	接着性	対ガラス	○	○	○	○	○	○
		対アルミ	○	○	○	○	○	○

[0059] It blended with the compounding ratio which shows [examples 6-8] each raw material in Table 3, and after

carrying out heating kneading with a small pressurized kneader, 0.5mm in thickness and a 2mm sheet were created by press forming (molding temperature of 160 degrees C). The approach of above-mentioned (1) - (3) estimated a storage modulus, total light transmission, and an adhesive property using these sheets. A result is shown in Table 3.

[0060] Using [example 2 of comparison] EMAA-1, the press sheet was created like the above-mentioned example, and same evaluation was performed. A result is written together to Table 3.

[0061]

[Table 3]

			実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 2
原料組成成分 %	EMAA-3		93	86	65	100
	ポリプロピレンワックス		5	10	25	
	エチレン・ $\alpha$ -オレフィン重合体		2	4	10	
	ラジカル発生剤		0.2	0.4	1	
	架橋助剤		0.2	0.4	1	
物性	貯蔵弾性率 (Pa)	120℃	$2.9 \times 10^5$	$4.2 \times 10^5$	$6.4 \times 10^5$	$5.0 \times 10^4$
		140℃	$9.3 \times 10^4$	$2.2 \times 10^5$	$2.5 \times 10^5$	測定不可
		150℃	$2.9 \times 10^4$	$1.2 \times 10^5$	$4.0 \times 10^5$	測定不可
	全光線透過率(%)		93.9	94.0	94.0	93.9
	接着性	対ガラス	○	○	○	○
		対アルミ	○	○	○	○

[0062] The closure ingredient applied to this invention as shown in Tables 2 and 3 is excellent in the storage modulus in a pyrosphere, without spoiling transparency and an adhesive property greatly compared with ethylene and an unsaturated-carboxylic-acid copolymer simple substance.

[0063]

[Effect of the Invention] The closure ingredient of this invention shows the adhesive property which was excellent even if it used neither a peroxide nor a silane coupling agent to the glass as up protection material, the metal as lower substrate protection material, a solar battery element, etc., and is excellent also in transparency and thermal resistance. By using a suitable denaturation object especially,  $1.0 \times 10^3$  Pa or more of storage moduli in 150 degrees C is  $5.0 \times 10^3$  Pa or more preferably, and light transmission can obtain easily 91% or more of closure ingredient preferably 90% or more. Therefore, according to this invention, even if it carries out a temperature rise at the time of use of a solar cell module, it is possible to avoid the trouble which a closure ingredient flows or deforms, and the appearance of a solar battery is not spoiled. Moreover, since use of the above additives is omissible, it is possible to raise remarkably the productivity in a solar cell module production process, and it is possible to reduce the manufacturing cost of a solar cell module sharply.

[Translation done.]